

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
30. Juni 2005 (30.06.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/058751 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:

C01B

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE2004/002758

(22) Internationales Anmeldedatum:

16. Dezember 2004 (16.12.2004)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

103 59 205.9 17. Dezember 2003 (17.12.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **WEBASTO AG** [DE/DE]; Kraillinger Strasse 5, 82131 Stockdorf (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **KÄDING, Stefan** [DE/DE]; Dorfstr. 47, 17309 Zerrenthin (DE). **GÜNTHER, Norbert** [DE/DE]; Moskauer Str. 15, 18311 Ribnitz-Damgarten (DE).

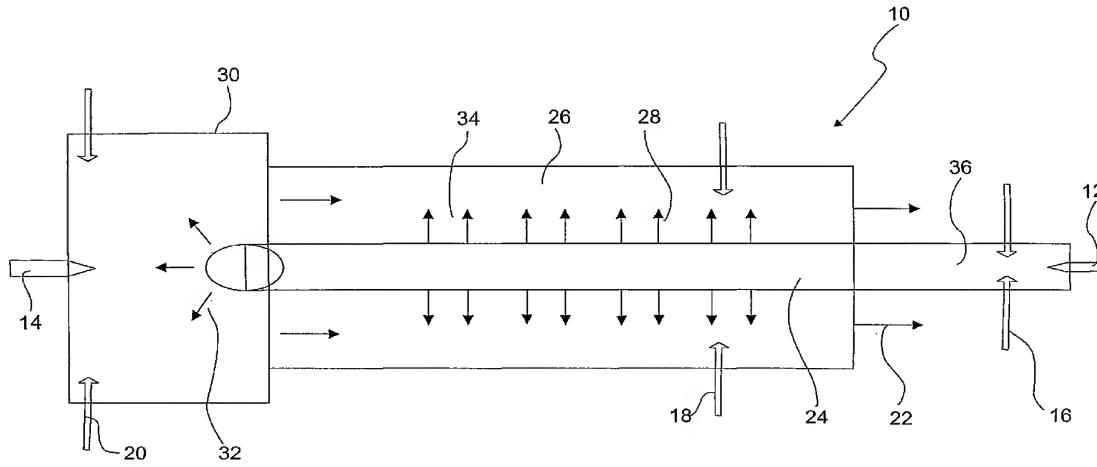
(74) Anwalt: **WEBASTO AG**; Intellectual Property Services and Support Program, mes (V2.3), Krailling Strasse 5, 82131 Stockdorf (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: REFORMER AND METHOD FOR REACTING FUEL AND OXIDANT TO REFORMAT

(54) Bezeichnung: REFORMER UND VERFAHREN ZUM UNSETZEN VON BRENNSTOFF UND OXIDATIONSMITTEL ZU REFORMAT



WO 2005/058751 A2

(57) Abstract: The invention relates to a reformer for reacting fuel (12) and oxidant (16, 18, 20) to reformat (22). Said reformer comprises an oxidizing zone (24) and a reforming zone (26). A mixture of fuel (12) and oxidant (16, 18, 20) is delivered to the oxidizing zone (24) and is delivered at least in part to the reforming zone (26) following at least partial oxidation of the fuel (12). According to the invention, fuel (14) can be additionally delivered to the reforming zone (26) while heat (28) can be supplied to the reforming zone (26). The invention further relates to a method for reacting fuel (12) and oxidant (16, 18, 20) to reformat (22).

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft einen Reformer zum Umsetzen von Brennstoff (12) und Oxidationsmittel (16, 18, 20) zu Reformat (22), mit einer Oxidationszone (24) und einer Reformierungszone (26), wobei der Oxidationszone (24) ein Gemisch aus Brennstoff (12) und Oxidationsmittel (16, 18, 20) zuführbar ist, das nach zumindest teilweiser Oxidation des Brennstoffs (12) zumindest teilweise der Reformierungszone (26) zuführbar ist. Erfindungsgemäß ist vorgesehen, dass der Reformierungszone (26) zusätzlich Brennstoff (14) zuführbar ist und dass der Reformierungszone (26) Wärme (28) zuführbar ist. Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zum Umsetzen von Brennstoff (12) und Oxidationsmittel (16, 18, 20) zu Reformat (22).



PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für die folgenden Bestimmungsstaaten AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU,

SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW, ARIPO Patent (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, die Priorität einer früheren Anmeldung zu beanspruchen (Regel 4.17 Ziffer iii) für alle Bestimmungsstaaten

— Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

5

Reformer und Verfahren zum Umsetzen von Brennstoff und Oxidationsmittel zu Reformat

10

Die Erfindung betrifft einen Reformer zum Umsetzen von Brennstoff und Oxidationsmittel zu Reformat, mit einer Oxidationszone und einer Reformierungszone, wobei der Oxidationszone ein Gemisch aus Brennstoff und Oxidationsmittel zuführbar ist, das nach zumindest teilweiser Oxidation des Brennstoffs zumindest teilweise der Reformierungszone zuführbar ist.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zum Umsetzen von Brennstoff und Oxidationsmittel zu Reformat in einem Reformer mit einer Oxidationszone und einer Reformierungszone, wobei der Oxidationszone ein Gemisch aus Brennstoff und Oxidationsmittel zugeführt wird, das nach zumindest teilweiser Oxidation des Brennstoffs zumindest teilweise der Reformierungszone zugeführt wird.

Gattungsgemäße Reformer und gattungsgemäße Verfahren haben zahlreiche Anwendungsbereiche. Insbesondere dienen sie dazu, einer Brennstoffzelle ein wasserstoffreiches Gasgemisch zuzuführen, aus dem dann auf der Grundlage elektrochemischer Vorgänge elektrische Energie erzeugt werden kann. Derartige Brennstoffzellen kommen beispielsweise im Kraftfahrzeubereich als Zusatzenergiequellen, sogenannte APUs ("auxiliary power unit"), zum Einsatz.

Der Reformierungsprozess zum Umsetzen von Brennstoff und Oxidationsmittel zu Reformat kann nach unterschiedlichen Prinzipien erfolgen. Beispielsweise ist die katalytische Reformierung bekannt, bei der ein Teil des Brennstoffs in einer

exothermen Reaktion oxidiert wird. Nachteilig an dieser katalytischen Reformierung ist die hohe Wärmeerzeugung, die Systemkomponenten, insbesondere den Katalysator, irreversibel schädigen können.

5 Eine andere Möglichkeit zur Erzeugung eines Reformats aus Kohlenwasserstoffen ist das "Steam-Reforming". Dabei werden Kohlenwasserstoffe mit Hilfe von Wasserdampf in einer endothermen Reaktion zu Wasserstoff umgesetzt.

10 Eine Kombination dieser beiden Prinzipien, das heißt der Reformierung auf der Grundlage einer exothermen Reaktion und der Erzeugung von Wasserstoff durch eine endotherme Reaktion, bei der die Energie für die Dampfreformierung aus der Verbrennung der Kohlenwasserstoffe gewonnen wird, wird als auto-therme Reformierung bezeichnet. Hierbei kommt es jedoch zu den zusätzlichen Nachteilen, dass eine Zuführmöglichkeit für Wasser bereitgestellt werden muss.

15 Hohe Temperaturgradienten zwischen der Oxidationszone und der Reformierungszone stellen weitere Probleme im Temperaturhaushalt des gesamten Systems dar.

20 Ein Beispiel für einen Reformer mit einer von einer Reformierungseinheit getrennten Oxidationseinheit ist in der DE 199 43 248 A1 angegeben.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Reformer und ein Verfahren zum Umsetzen von Brennstoff und Oxidationsmittel zu Reformat zur Verfügung zu stellen, bei dem die genannten Probleme zumindest teilweise überwunden werden und bei dem insbesondere keine Probleme durch hohe Temperaturen beziehungsweise große Temperaturgradienten entstehen.

Diese Aufgabe wird mit den Merkmalen der unabhängigen Ansprüche gelöst.

30 Vorteilhafte Ausführungsformen der Erfindung sind in den abhängigen Ansprüchen angegeben.

Die Erfindung baut auf dem gattungsgemäßen Reformer dadurch auf, dass der Reformierungszone zusätzlich Brennstoff zuführbar ist und dass der Reformierungszone Wärme zuführbar ist. Der zusätzlich zugeführte Brennstoff bildet somit zusammen mit dem Abgas aus der Oxidationszone das Ausgangsgas-

5 gemisch für den Reformierungsprozess. Durch die Vermischung des Brennstoffs mit dem Abgas wird ein kleiner λ -Wert zur Verfügung gestellt (beispielsweise $\lambda = 0,4$), und unter Zuführung von Wärme kann eine endotherme Reformierungsreaktion stattfinden.

10 In diesem Zusammenhang ist es besonders nützlich, dass der Reformierungszone Wärme aus der exothermen Oxidation in der Oxidationszone zuführbar ist. Die in der Oxidationszone entstehende Wärmeenergie wird somit im Rahmen der Reformierungsreaktion umgesetzt, so dass die Nettowärmeproduktion des Gesamtprozesses nicht zu Problemen im Temperaturhaushalt des Reformers

15 führt.

Nützlicherweise ist vorgesehen, dass die Reformierungszone eine Oxidationsmittelzuführung aufweist, über die zusätzlich Oxidationsmittel zuführbar ist. Auf diese Weise steht ein weiterer Parameter zur Beeinflussung der Reformierung

20 zur Verfügung, so dass diese optimiert werden kann.

Die Erfindung ist in besonders nützlicher Weise dadurch weitergebildet, dass der zusätzliche Brennstoff einer Einspritz- und Gemischbildungszone zuführbar ist und dass der zusätzliche Brennstoff aus der Einspritz- und Gemischbildungsz-

25 zone in die Reformierungszone strömen kann. Diese Einspritz- und Gemischbildungszone ist somit in Strömungsrichtung der Reformierungszone vorgelagert, so dass der Reformierungszone ein gut vermischt Ausgangsgas für die Reformierungsreaktion zur Verfügung gestellt wird.

30 In diesem Zusammenhang ist es besonders nützlich, dass der zusätzliche Brennstoff durch die thermische Energie des aus der Oxidationszone austretenden Gasgemischs zumindest teilweise verdampft wird. Somit kann die Reak-

tionswärme aus der Oxidation auch in vorteilhafter Weise für den Verdampfungsprozess des Brennstoffs genutzt werden.

Weiterhin kann es nützlich sein, dass das in der Oxidationszone erzeugte Gas-
5 gemisch teilweise unter Umgehung der Einspritz- und Gemischbildungszone der Reformierungszone zuführbar ist. Hierdurch steht noch eine weitere Mög-lichkeit zur Beeinflussung des Reformierungsprozesses zur Verfügung, so dass eine weitere Verbesserung des aus dem Reformer austretenden Reformats im Hinblick auf dessen Anwendung erreicht werden kann.

10

Die Erfindung baut auf dem gattungsgemäßen Verfahren dadurch auf, dass der Reformierungszone zusätzlich Brennstoff zugeführt wird und dass der Reformierungszone Wärme zugeführt wird. Auf diese Weise werden die Vorteile und Besonderheiten des erfindungsgemäßen Reformers auch im Rahmen eines
15 Verfahrens umgesetzt. Dies gilt auch für die nachfolgend angegebenen beson-ders bevorzugten Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens.

20 Dieses ist in nützlicher Weise dadurch weitergebildet, dass der Reformierungs-
zone Wärme aus der exothermen Oxidation in der Oxidationszone zugeführt wird.

Weiterhin kann es nützlich sein, dass die Reformierungszone eine Oxidations-
mittelzuführung aufweist, über die zusätzlich Oxidationsmittel zugeführt wird.

25 Es ist im Rahmen des Verfahrens bevorzugt, dass der zusätzliche Brennstoff einer Einspritz- und Gemischbildungszone zugeführt wird und dass der zusätz-
liche Brennstoff aus der Einspritz- und Gemischbildungszone in die Reformie-
rungszone strömt.

30 Nützlicherweise ist bei dem Verfahren vorgesehen, dass der zusätzliche Brenn-
stoff durch die thermische Energie des aus der Oxidationszone austretenden Gasgemischs zumindest teilweise verdampft wird.

Weiterhin kann vorgesehen sein, dass das in der Oxidationszone erzeugte Gasgemisch teilweise unter Umgehung der Einspritz- und Gemischbildungszone der Reformierungszone zugeführt wird.

5

Der Erfindung liegt die Erkenntnis zugrunde, dass durch die Trennung von Oxidationszone und Reformierungszone und die Vermischung des Abgases aus der Oxidationszone mit zusätzlich zugeführtem Brennstoff ein Gasgemisch erzeugt werden kann, das im Hinblick auf die nachfolgende Reformierung gute

10 Voraussetzung bietet beziehungsweise durch weitere Zuführung von Abgas und Oxidationsmittel im Hinblick auf den Reformierungsprozess optimiert werden kann.

Die Erfindung wird nun in Bezug auf die begleitenden Zeichnungen anhand be-

15 vorzugter Ausführungsformen beispielhaft erläutert.

Dabei zeigt:

20

Figur 1 eine schematische Darstellung eines erfindungsgemäßen Reformers; und

25

Figur 2 ein Flussdiagramm zur Erläuterung eines erfindungsgemäßen Verfahrens.

Figur 1 zeigt eine schematische Darstellung eines erfindungsgemäßen Reformers. Dem Reformer 10 kann Brennstoff 12 und Oxidationsmittel 16 über jeweilige Zuführungen eingespeist werden. Als Brennstoff 12 kommt beispielsweise

30 Diesel in Frage, das Oxidationsmittel 16 ist in der Regel Luft. Die unmittelbar bei der anfänglichen Verbrennung entstehende Reaktionswärme kann in einer optional zur Verfügung gestellten Kühlzone 36 teilweise abgeführt werden. Das

Gemisch tritt dann weiter in die Oxidationszone 24, die als innerhalb der Reformierungszone 26 angeordnetes Rohr realisiert sein kann. In alternativen Ausführungsformen ist die Oxidationszone durch mehrere Rohre oder durch eine spezielle Rohrführung innerhalb der Reformierungszone 26 realisiert. In der 5 Oxidationszone findet eine Umsetzung von Brennstoff und Oxidationsmittel in einer exothermen Reaktion mit $\lambda \approx 1$ statt. Das dabei entstehende Gasgemisch 32 tritt danach in eine Einspritz- und Gemischbildungszone 30 ein, in der es mit eingespritztem Brennstoff 14 vermischt wird. Die thermische Energie des Gasgemisches 32 kann dabei die Verdampfung des Brennstoffs 14 unterstützen. 10 Zusätzlich kann vorgesehen sein, dass in die Einspritz- und Gemischbildungszone 30 Oxidationsmittel zugeführt wird. Das so gebildete Gemisch gelangt dann in die Reformierungszone 26, wo es in einer endothermen Reaktion mit zum Beispiel $\lambda \approx 0,4$ umgesetzt wird. Die für die endotherme Reaktion benötigte Wärme 28 wird aus der Oxidationszone 24 abgeführt. Zur Optimierung des 15 Reformierungsprozesses kann zusätzlich Oxidationsmittel 18 in die Reformierungszone 26 zugeführt werden. Weiterhin ist es möglich, einen Teil des in der Oxidationszone 24 erzeugten Gasgemisches 34 direkt unter Umgehung der Einspritz- und Gemischbildungszone 30 der Reformierungszone 26 zuzuführen. Das Reformat 22 strömt dann aus der Reformierungszone 26 aus und steht für 20 weitere Anwendungen zur Verfügung.

Figur 2 zeigt ein Flussdiagramm zur Erläuterung eines erfindungsgemäßen Verfahrens. In Schritt S01 wird einer Oxidationszone Brennstoff und Oxidationsmittel zugeführt. Danach erfolgt in Schritt S02 eine zumindest teilweise Oxidation 25 des Brennstoffs. Gemäß Schritt S03 wird das aus der Oxidationszone austretende Gasgemisch der Einspritz- und Gemischbildungszone zugeführt. Weiterhin wird in Schritt S04 der Einspritz- und Gemischbildungszone zusätzlicher Brennstoff zugeführt. Das in der Einspritz- und Gemischbildungszone erzeugte 30 Gemisch wird dann in Schritt S05 der Reformierungszone zugeführt, wo es in Schritt S06 in einer endothermen Reaktion unter Ausnutzung der Reaktionswärme der exothermen Oxidation reformiert wird. In Schritt S07 wird das Reformat entnommen.

Die in der vorstehenden Beschreibung, in den Zeichnungen sowie in den Ansprüchen offenbarten Merkmale der Erfindung können sowohl einzeln als auch in beliebiger Kombination für die Verwirklichung der Erfindung wesentlich sein.

5

Bezugszeichenliste

	12	Brennstoff
10	14	Brennstoff
	16	Oxidationsmittel
	18	Oxidationsmittel
	20	Oxidationsmittel
	22	Reformat
15	24	Oxidationszone
	26	Reformierungszone
	28	Wärme
	30	Einspritz- und Gemischbildungszone
	34	Gasgemisch
20	36	Kühlzone

25

30

35

ANSPRÜCHE

5

1. Reformer zum Umsetzen von Brennstoff (12) und Oxidationsmittel (16, 18, 20) zu Reformat (22), mit einer Oxidationszone (24) und einer Reformierungszone (26), wobei der Oxidationszone (24) ein Gemisch aus Brennstoff (12) und Oxidationsmittel (16, 18, 20) zuführbar ist, das nach zumindest teilweiser Oxidation des Brennstoffs (12) zumindest teilweise der Reformierungszone (26) zuführbar ist, **dadurch gekennzeichnet**,
10
- dass der Reformierungszone (26) zusätzlich Brennstoff (14) zuführbar ist und
- dass der Reformierungszone (26) Wärme (28) zuführbar ist.
- 15 2. Reformer nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Reformierungszone (26) Wärme (28) aus der exothermen Oxidation in der Oxidationszone (24) zuführbar ist.
- 20 3. Reformer nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Reformierungszone (26) eine Oxidationsmittelzuführung aufweist, über die zusätzlich Oxidationsmittel (16, 18, 20) zuführbar ist.
- 25 4. Reformer nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**,
30 - dass der zusätzliche Brennstoff (14) einer Einspritz- und Gemischbildungszone (30) zuführbar ist und

- dass der zusätzliche Brennstoff (14) aus der Einspritz- und Gemischbildungszone (30) in die Reformierungszone (26) strömen kann.

5 5. Reformer nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass der zusätzliche Brennstoff (14) durch die thermische Energie des aus der Oxidationszone (24) austretenden Gasgemischs (34) zumindest teilweise verdampft wird.

10 6. Reformer nach Anspruch 4 oder 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass das in der Oxidationszone (24) erzeugte Gasgemisch (34) teilweise unter Umgehung der Einspritz- und Gemischbildungszone (30) der Reformierungszone (26) zuführbar ist.

15 7. Verfahren zum Umsetzen von Brennstoff (12) und Oxidationsmittel (16, 18, 20) zu Reformat (22) in einem Reformer mit einer Oxidationszone (24) und einer Reformierungszone (26), wobei der Oxidationszone (24) ein Gemisch aus Brennstoff (12) und Oxidationsmittel (16, 18, 20) zugeführt wird, das nach zumindest teilweiser Oxidation des Brennstoffs (12) zumindest teilweise der Reformierungszone (26) zugeführt wird, **dadurch gekennzeichnet**,

20

- dass der Reformierungszone (26) zusätzlich Brennstoff (14) zugeführt wird und

25 - dass der Reformierungszone (26) Wärme (28) zugeführt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7; **dadurch gekennzeichnet**, dass der Reformierungszone (26) Wärme (28) aus der exothermen Oxidation in der Oxidationszone (24) zugeführt wird.

- 10 -

9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Reformierungszone (26) eine Oxidationsmittelzuführung aufweist, über die zusätzlich Oxidationsmittel (16, 18, 20) zugeführt wird.

5 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**,

- dass der zusätzliche Brennstoff (14) einer Einspritz- und Gemischbildungszone (30) zugeführt wird und

10 - dass der zusätzliche Brennstoff (14) aus der Einspritz- und Gemischbildungszone (30) in die Reformierungszone (26) strömt.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 10, **dadurch gekennzeichnet**, dass der zusätzliche Brennstoff (14) durch die thermische Energie des aus der Oxidationszone (24) austretenden Gasgemischs (34) zumindest teilweise verdampft wird.

12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, **dadurch gekennzeichnet**, dass das in der Oxidationszone (24) erzeugte Gasgemisch (34) teilweise unter Um-
20 gehung der Einspritz- und Gemischbildungszone (30) der Reformierungszone (26) zugeführt wird.

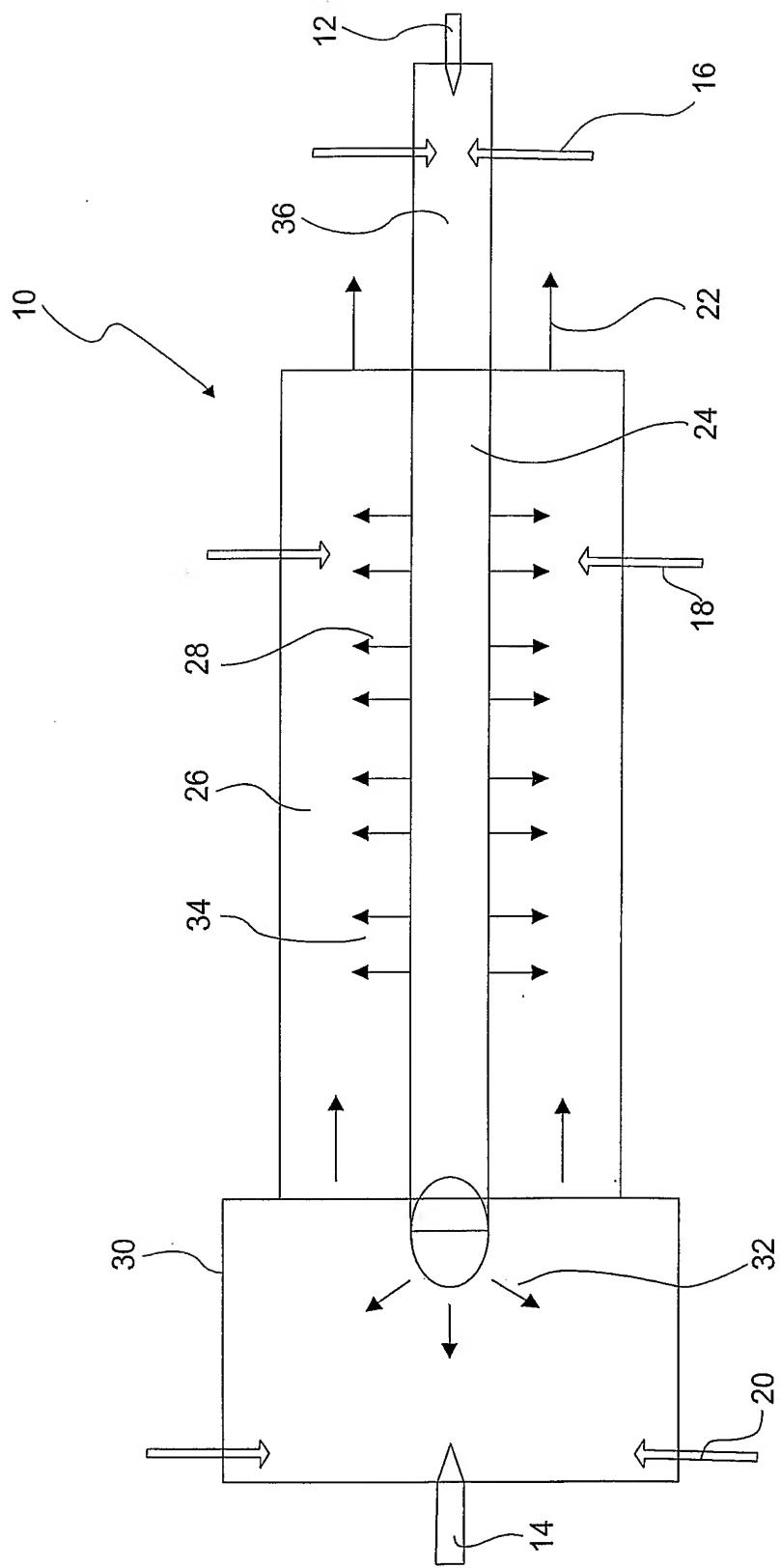


FIG. 1

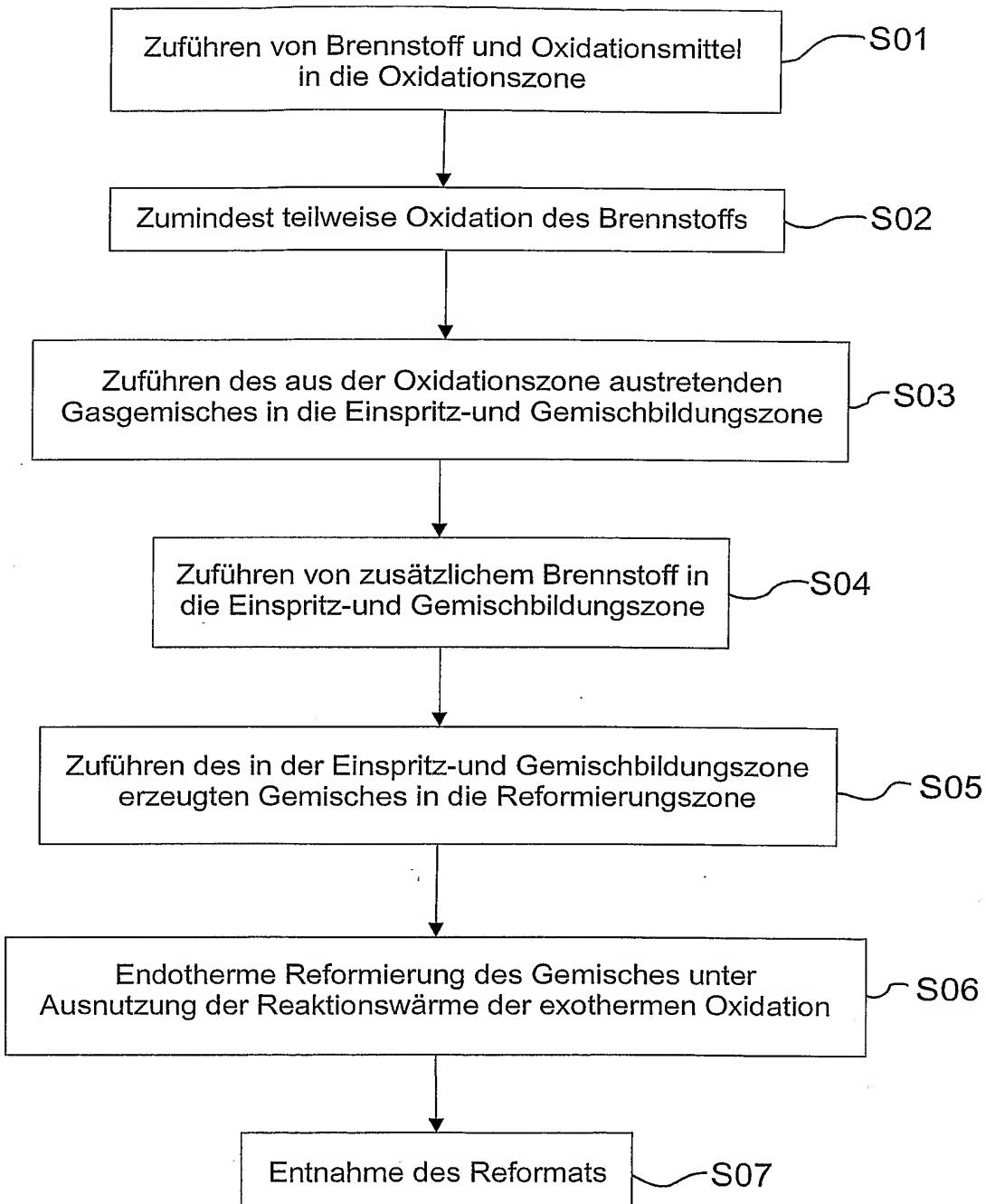


FIG. 2